

CLIPPEDIMAGE= JP403285262A

PAT-NO: JP403285262A

=

JP 3285262

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03285262 A

TITLE: MANUFACTURE OF POSITIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS
ELECTROLYTIC SECONDARY
BATTERY

PUBN-DATE: December 16, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

EDA, NOBUO

OZAKI, YOSHIYUKI

NISHIYAMA, AKIYOSHI

NITTA, YOSHIAKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP02086528

APPL-DATE: March 30, 1990

INT-CL (IPC): H01M004/62;H01M010/40

ABSTRACT:

PURPOSE: To form a lengthy positive electrode plate having excellent characteristic without damaging a positive electrode active material by using a solvent mainly consisting of petroleum saturated hydrocarbon as a wetting agent at the time of mixing and kneading of a positive electrode mixture.

CONSTITUTION: A negative electrode 4 having a chargeable and dischargeable light metal or its ion body as an active material, a nonaqueous electrolyte, and a positive electrode 5 consisting of at least one active material of the

LiCoO

general formulae Li_xCoO_2 ($0 \leq x \leq 1$) and $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-z}\text{A}_z\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 0.5$, A is at least one element selected from the group consisting of Ti, V, Cr, Mo, Ni and Fe) are provided. The positive electrode 5 is formed by kneading and charging Li_xCoO_2 or $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-z}\text{A}_z\text{O}_4$, the conductive agent, and a resin mainly containing ethylene polytetrafluoride resin by use of a solvent mainly consisting of petroleum saturated hydrocarbon.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-285262

⑤ Int. Cl.⁵

H 01 M 4/62
10/40

識別記号

Z
Z

庁内整理番号

8222-4K
8939-4K

⑬ 公開 平成3年(1991)12月16日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 非水電解液二次電池の正極の製造法

⑮ 特 願 平2-86528

⑯ 出 願 平2(1990)3月30日

⑰ 発 明 者	江 田 信 夫	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	尾 崎 義 幸	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	西 山 晃 好	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	新 田 芳 明	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑰ 代 理 人	弁理士 栗野 重孝	外1名	

明 細 書

1 発明の名称

非水電解液二次電池の正極の製造法

2 特許請求の範囲

(1) 非水電解液と、充放電可能な軽金属あるいはそのイオン体を活物質とした負極と、一般式 Li_xCoO_z ($0 < x \leq 1$) あるいは $Li_{1+y}Mn_{2-z}A_zO_4$ ($0 \leq y \leq 1$, $0 < z \leq 0.5$, 但し A は Ti, V, Cr, Mo, Ni および Fe からなる群から選ばれた少なくとも1つの元素である) の少なくとも1つの活物質を含む正極とからなる電池であって、上記正極は上記活物質と導電剤と結着材の4フッ化エチレンを主成分とする樹脂とを石油系飽和炭化水素を主体とする溶剤を用いて混練・充填することを特徴とする非水電解液二次電池の正極の製造法。

(2) 上記石油系飽和炭化水素を主体とする溶剤の沸点が、 $115 \sim 260^\circ\text{C}$ である特許請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池の正極の製造法。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、非水電解液二次電池の正極の製造法に関するものである。

従来の技術

近年、電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小形・軽量で、高エネルギー密度を有する二次電池への要望が高い。このような点で、非水系二次電池、特にリチウム二次電池は、とりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。

発明が解決しようとする課題

非水電解液電池を二次電池化する場合、既に市場には優れた性能を有するニッケル-カドミウム電池や鉛電池が存在する関係上、上記の非水電解液二次電池の正極活物質には高容量かつ高電圧、すなわち高エネルギー密度で、しかもニカド電池の2倍位の特性をもつものが望まれる。この要望を満たすものとして $LiCoO_2$ や $LiMn_2O_4$

系の4Vを示す材料があげられる。また、上記の在来の二次電池と競うには、電流が十分に取れる

成としなければならない、そのため正負極板はスパイラル構造とする必要がある。スパイラル構造にするためには正極の結着剤は現状ポリ4フッ化エチレン樹脂を選択せざるを得ない。現在、上記のポリ4フッ化エチレン樹脂には、粉末品と水性けん濁液品がある。後者の場合、作業性や取り扱いが容易であり有利であるが、水性であるため材料の LiCoO_2 や LiMn_2O_4 中のリチウムイオンが一部溶出してしまう。

これらのリチウムイオンは、電池容量でもあるので、電池特性のパラッキなど課題が多い。一方、粉末品では溶出の問題はないが、そのまま LiCoO_2 あるいは LiMn_2O_4 とカーボン導電剤と混合して用いても可とう性のある長尺極板は製造できない課題があった。また、粉末の取扱いについても工程上の煩雑さと品質管理の問題も未解決であった。

しかし、上記の課題に対しては LiCoO_2 あ

可能な軽金属あるいはそのイオン体を活物質とする負極と、非水電解液と、一般式 Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$)、 $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-z}\text{A}_z\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 1$, $0 < z \leq 0.5$, 但しAはTi, V, Cr, Mo, NiおよびFeからなる群から選ばれた少なくとも1つの元素である)の少なくとも1つの活物質からなる正極を備えた非水電解液二次電池の製造において、上記正極は上記 Li_xCoO_2 あるいは $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-z}\text{A}_z\text{O}_4$ と導電剤とポリ4フッ化エチレン樹脂を主成分とする樹脂とを石油系飽和炭化水素を主体とする溶剤を用いて混練・充填するものである。

作用

これにより正極の活物質である Li_xCoO_2 あるいは $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-z}\text{A}_z\text{O}_4$ に対し、影響を及ぼす事なく、しかも極板の量産に適し、しかも安全で低価格の湿潤剤として有機溶剤が使用できるとともに、特性のすぐれた長尺の正極を提供できるものである。

実施例

あるいは LiMn_2O_4 とカーボン導電剤および結着剤である4フッ化エチレン樹脂粉末を予め湿潤状とし、次いで混練することで、ポリ4フッ化エチレン樹脂分子を糸状に延伸せしめるとともに、 LiCoO_2 あるいは LiMn_2O_4 とカーボン導電剤を取り込んだ形にし、さらに混練することで糸状となったポリ4フッ化エチレン樹脂分子同志をからませて可とう性を発現させ、このままあるいは一度粉碎・整粒して正極芯材上に塗着充填することで、可とう性のある長尺極板を製造できることが判明した。この際の湿潤剤としては、メタノールなどのアルコール類も候補に挙がったが、やはり幾分かの溶出がある他に、安全性やコストなどの点でも解決すべき課題が多かった。

本発明は、このような課題を解決するもので、溶出に対する化学的安定性に富み、しかも安全で安価な溶剤を用いた非水電解液二次電池の正極の製造法を見出すことを目的とする。

課題を解決するための手段

これらの課題を解決するため本発明は、充放電

以下、図面とともに本発明の実施例を説明する。実施例においては試験の便宜上、電池系としてコイン形電池を構成し評価を行った。

第1図にそのコイン形電池の縦断面図を示す。図において1は耐有機電解液性ステンレス鋼板を加工した電池ケース、2は同材料の封口板、3はステンレス製の正極集電体で、ケース1の内部にスポット溶接されている。4は金属リチウム負極で封口板2に圧着されている。5は正極で、 Mn_2O_4 と Li_2CO_3 から900℃で合成した $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$ 100重量部に対しカーボンブラック7重量部、結着剤としてポリ4フッ化エチレン樹脂粉末7重量部をよく混合した後、表1に示した有機溶剤のそれぞれ20重量部を加え混練し、この正極合剤を幅22mmのチタニウムの長尺のエキスパンデッドメタルの両面上に厚さ0.35mmにローラ充填した。ここで比較例として湿潤剤にメタノールと、高価ではあるが比較的沸点が高くしかもリチウムイオンが溶出しにくいとされる誘電率の低いジメトキシエタン、同

第 1 表

電池	潤滑剤	平均放電電圧 (V)	放電利用率 (F/wh)
A	メタノール	3.83	0.40
B	ジメトキシエタン	3.84	0.48
C	石油系飽和炭化水素 (沸点 115~145℃)	3.86	0.54
D	石油系飽和炭化水素 (沸点 205~260℃)	3.86	0.55
E	—	3.86	0.55

第1表には、これらの電池A～Eの10サイクル目の平均放電電圧および正極の利用率を示した。また、第2図にはこのときの放電電圧挙動を示した。

第1表および第2図から、従来広く用いられているメタノールや、高価なジメトキシエタン溶剤

じく沸点が高く誘電率の低い石油系飽和炭化水素を主体とする沸点115～145℃の溶剤および同じく沸点205～260℃の溶剤を検討した。また、参考のため溶剤をまったく使わない、合剤粉末だけを成型して用いた正極板からなる電池も作った。

上記のローラ充填してなる正極板を100℃にて減圧予備乾燥したのち、直径15mmの円板状に打抜き再度乾燥し、電池組立に用いた。6は微孔性のポリプロピレン製セパレータ、7はポリプロピレン製絶縁ガスケットである。電解液には炭酸プロピレンと炭酸エチレンの等容複混合溶媒に、過塩素酸リチウムを1モル/lの割合で溶解したものをを用いた。この電池の寸法は直径20mm、総高1.6mmである。

電池の評価試験は、充放電電流密度1.0mA/cm²、充電終止電圧4.5V、放電終止電圧3.0Vの条件下で充放電サイクル試験を行った。

を用いた電池は溶剤を使用しない製法から構成した電池に比べ、電圧の低下はさほどではないが、正極の利用率が低い。一方、石油系飽和炭化水素を主体とする溶剤を用いてなる電池は無溶剤からなる電池と比べ同じ特性を発揮している。また、価格も安価で、毒性や揮発性も低いなどの取り扱い上での長所も有している。

発明の効果

以上の説明から明らかなように、本発明によればLi_{1-x}Mn_{1-x}Co_{0.2}O₄を正極活物質とする正極板の製造工程中において、正極合剤の練合・混練に際し、石油系飽和炭化水素を主体とする溶剤を湿潤剤として用いることにより正極活物質に損傷を与えることなく、特性のすぐれた長尺の正極板が構成でき、しかも製造コストや毒性も低いなどの効果が得られる。

なお、実施例では正極活物質にはサイクル性にすぐれるLi_{1-x}Mn_{1-x}Co_{0.2}O₄を用いたが、リチウムイオンを充放電で出し入れする型の材料である、Li_{1-x}Co_{0.2}O₄ (0 < x ≤ 1) や Li

Mn₂O₄のサイクル特性を改良したものであるLi_{1+y}Mn_{2-z}A_zO₄ (0 ≤ y ≤ 1, 0 < z ≤ 0.5, 但しAはTi, V, Cr, Mo, NiおよびFeからなる群から選ばれた少なくとも1つの元素である) でも良い。

また、湿潤剤には沸点115～145℃および205～260℃の石油系飽和炭化水素を主体とする溶剤を用いたが、沸点115～260℃にわたる石油系飽和炭化水素を主体とする溶剤でもよい。結着剤には、長尺の正極板を作るためポリ4フッ化エチレン樹脂を用いたが、コイン型の電池などでは4フッ化エチレンを主成分とする4フッ化エチレン-6フッ化プロピレンのコーポリマーでもよい。

4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例におけるコイン形電池の縦断面図、第2図は同電池の10サイクル目の放電特性の比較を示す図である。

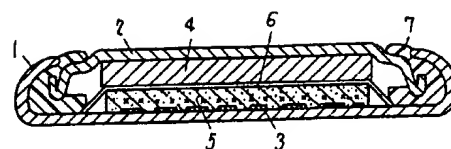
1…ケース、2…封口板、3…正極集電体、4…負極、5…正極、6…セパレータ、

7...絶縁ガasket。

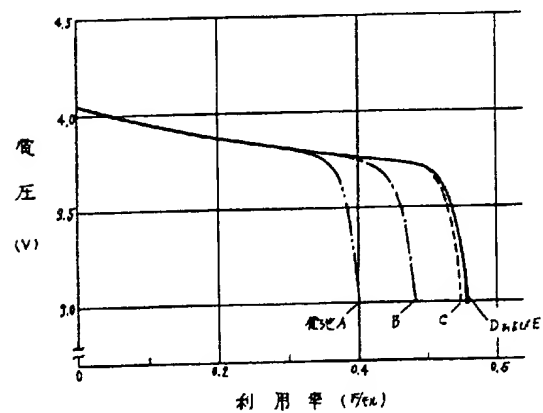
代理人の氏名 井理士 栗野重孝 ほか1名

1...ケース
2...封口板
3...正極電極
4...負極
5...正極
6...セパレータ
7...絶縁パッキン

第 1 図



第 2 図



MANUFACTURE OF POSITIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY

Patent Number: JP3285262
Publication date: 1991-12-16
Inventor(s): EDA NOBUO; others: 03
Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
Requested Patent: ☐ JP3285262
Application Number: JP19900086528 19900330
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M4/62; H01M10/40
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To form a lengthy positive electrode plate having excellent characteristic without damaging a positive electrode active material by using a solvent mainly consisting of petroleum saturated hydrocarbon as a wetting agent at the time of mixing and kneading of a positive electrode mixture.

CONSTITUTION: A negative electrode 4 having a chargeable and dischargeable light metal or its ion body as an active material, a nonaqueous electrolyte, and a positive electrode 5 consisting of at least one active material of the general formulae Li_xCoO_2 (0

Data supplied from the esp@cenet database - I2